

氏 名	森田 正二 (もりた しょうじ)
本 籍 地	兵庫県
学 位	博士 (工学)
学 位 記 番 号	工博第 8 号
報 告 番 号	甲第10号
学位授与年月日	平成18年 3 月20日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻名	工学研究科環境開発工学専攻博士課程
学 位 論 文 題 目	大規模系のための非経験的分子軌道法を用いた分子シミュレーション手法の研究
論文審査委員	主査 教授 杉村 明彦 教授 樋口 清伯 教授 籠谷 正則

論文内容の要旨

本論文は、多数の分子が存在する大規模な系を非経験的分子軌道法のレベルで取り扱える分子シミュレーション手法、IMiC MO法の開発および研究を行うことにより得られた様々な成果をまとめたものである。

第1章は総論であり、非経験的分子シミュレーション手法の応用範囲の拡大傾向と、それを大規模系に適応するニーズの高まりを述べている。更に、今までの非経験的手法を大規模系に応用するための手法を紹介し、その問題点を指摘している。

第2章では、IMiC MO法の基本的な発想とアルゴリズムの詳細を述べている。小さな水分子クラスターの最適化構造を、旧来の非経験的分子軌道 (ab initio MO) 法で得られたものと比較することにより、IMiC MO法で得られる構造が非経験的手法レベルであることを示している。更に系のサイズを徐々に大きくしたときの計算コストを旧来の手法と比較し、計算コストは指数関数的には増大しないことも示している。また、並列型計算機上で並列加速率が演算器数にほぼ比例していることから、この手法の並列分散処理に対する高い親和性も示している。

第3章では、この手法の応用として、リチウムイオン水溶液中のリチウムの第一溶媒和殻内での溶媒分子の挙動を分子動力学シミュレーションにより調査している。この章ではリチウムイオンの水和状態を、リチウムイオンの周りに水分子100個が取り囲んだ系をIMiC MO法を使った分子動力学シミュレーションを行うことで解析している。この動力学計算の結果により、293Kと323Kどちらの設定温度下においてもリチウムイオン水液中の第一溶媒和殻の構造は水分子が4つ配位した正四面体構造が中心となっており、第一溶媒和殻と第二溶媒和殻の境界は非常に明確なものになっている事を示している。更に、第一溶媒和殻の配位数が変化する場合

や第二溶媒和殻間で溶媒分子が交換する際のメカニズムも解析し、その構造的・エネルギー的な特徴も示している。

第4章では、IMiC MO法の応用範囲を化学反応経路の解析にまで広げるための機能拡張について述べている。まず化学反応経路の解析の概念を述べた上で、IMiC MO法を化学反応経路の解析に応用するためには、系全体のポテンシャルエネルギーの評価方法と基準振動解析のためのポテンシャルエネルギーの各座標に対する2次微分値からなるHessian行列の評価方法を追加する必要があることを述べ、これらをIMiC MO法の基本的な概念に即した形で近似する手法を導出している。これら二つの近似手法の精度は、水分子クラスタとヒドロニウムイオンの水和クラスタのシリーズでのポテンシャルエネルギーと基準振動解析の結果を旧来の非経験的手法と比較することでテストしている。このテスト結果により、これらの近似手法は旧来の手法の振動数やポテンシャルエネルギーの相対値を良く再現していることを示している。また水溶液中でのSN2反応の経路を、分子動力学シミュレーションを用いて探索することも行っている。その結果は溶媒中の化学反応の特徴を良く再現しており、IMiC MO法を化学反応経路の動的な探索に対しても応用できることを示している。最後に、系のサイズを大きくした場合のIMiC MO法による基準振動解析の計算時間の増加量を旧来の手法と比較し、系が大規模になるに従い旧来の手法よりも大幅に少ない計算時間で計算が行えることも示している。

第5章では、以上の結果を総括して今後のIMiC MO法の展望を述べている。今後の展望に関してIMiC MO法の大規模な単一分子への拡張の可能性を示し、その一例として同時に遷移金属錯体に対するIMiC MO法の応用結果も示している。

論文審査結果の要旨

本論文は、多数の分子が存在する大規模な系を非経験的分子軌道法のレベルで取り扱える分子シミュレーション手法、Integrated Multi Center ab initio Molecular Orbital (IMiCMO)法の開発および研究した結果についてまとめたものであり、得られた結果は次の通りである。

1. 第1章では、近年の非経験的手法に対するニーズの高まりと、従来の大規模系のための非経験的手法の問題点を指摘し、本研究で提唱されているIMiC MO法の必要性を示している。
2. 第2章では、IMiC MO法は、多数の溶媒分子が存在する系では、従来非経験的手法と比較して低い計算コストで同レベルの構造を得ることができることを示しており、同時に並列分散処理に対する高い親和性も示している。
3. 第3章では、IMiC MO法の応用として多数の溶媒としての水分子が存在する系での分子動力学計算を行い、従来、非経験的手法では難しいとされてきたリチウムイオンの水

和状態とその溶媒分子の交換メカニズムの解析を行っている。

4. 第4章では、IMiC MO法の化学反応経路解析のための拡張法を提案しており、そのために必要なポテンシャルエネルギーの評価と基準振動解析結果は、従来の非経験的分子軌道法により得られる結果を良く再現できることを示している。
5. 第5章では、IMiC MO法の今後の発展性を示し、バイオケミカルやナノデバイスの研究において重要な大規模単一分子系に対してこの計算手法を応用する際の方向性を示している。

(審査委員会の所見)

本研究では、近年需要が高まりつつある大規模系での非経験的分子シミュレーション用計算アルゴリズムとして、新規で有効なIMiC MO法を提案している。同手法は、大規模系分子反応計算時間の低減に大きく寄与する実用性の高い研究成果である。同計算手法の並列分散処理に対する高い親和性に加えて、本論文で示されている機能拡張により、大規模分子を対象とするバイオケミカルやナノデバイスの分野での有効なシミュレーション手法となり得ると考えられ、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。